

**Polyurethane resin composition curable at room temperature, is useful as rapidly curing waterproof coating material**

**Patent number:** DE19732313  
**Publication date:** 1998-02-05  
**Inventor:** OYAIKU YOSHIJIRO (JP)  
**Applicant:** IECEK CO (JP)  
**Classification:**  
- **international:** C08G18/10; C08G18/12; C08G18/76; C08G18/00;  
(IPC1-7): C07C211/55; E04B1/62; C08G18/32;  
B05D5/00; C08G18/10; C08L75/04; C09D175/04  
- **europen:** C08G18/10; C08G18/12; C08G18/76B2  
**Application number:** DE19971032313 19970728  
**Priority number(s):** JP19960202458 19960731

[Report a data error here](#)**Abstract of DE19732313**

The room temperature curable polyurethane resin composition (I) comprises:(A) an isocyanate group terminated pre-polymer obtained by reaction of a toluediisocyanate and a polyol. (B) an aromatic polyamine based curing agent, preferably a 3,3',5,5'-tetralkyl-4,4'-diaminodiphenylmethane of formula (1), optionally with up to 90 wt. % of a diethyltoluenediamine as a second aromatic polyamine. The ratio of isocyanate groups in (A) to amino groups in (B) is 0.8-2.0. R<1>-R<4> = 1-4C alkyl

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑯ DE 197 32 313 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 08 G 18/32**  
C 08 G 18/10  
C 08 L 75/04  
C 09 D 175/04  
B 05 D 5/00  
// C 07 C 211/55, E 04 B  
1/62

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 197 32 313.8  
⑯ ⑯ Anmeldetag: 28. 7. 97  
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 5. 2. 98

DE 197 32 313 A 1

⑯ ⑯ Unionspriorität:  
8-202458 31.07.96 JP  
  
⑯ ⑯ Anmelder:  
I-C-K Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP  
  
⑯ ⑯ Vertreter:  
Beetz und Kollegen, 80538 München

⑯ ⑯ Erfinder:  
Oyaizu, Yoshihiro, Yaizu, Shizuoka, JP

⑯ ⑯ Bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung  
⑯ ⑯ Es wird eine bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung vorgeschlagen, die sich zur Verwendung als wasserdichtes Beschichtungsmaterial im Bauwesen eignet. Die Zusammensetzung ist ein Gemisch aus einem mit Isocyanatgruppen terminierten Polyol und einem Polyamin-Bestandteil als Härtungsmittel und hat vorteilhaftweise eine mittelstarke Härtungsreaktion, so daß eine angemessene Verarbeitungszeit nach dem Vermischen der Bestandteile selbst in einer Jahreszeit mit hoher Temperatur sichergestellt wird, wobei die Verarbeitungszeit und die Härtbarkeit gut ausgewogen sind und selbst in einer Jahreszeit mit niedriger Temperatur die Oberfläche rasch klebefrei wird. Das charakteristischste Merkmal der erforderlichen Zusammensetzung ist die Verwendung eines speziellen Polyamin-Härtungsmittels, dessen Hauptbestandteil ein 3,3',5,5'-Tetraalkyl-4,4'-Diaminodiphenylmethan, in dem jede der Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, ist.

DE 197 32 313 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neue bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung oder, insbesondere, eine bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung, die sogar bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen so rasch gehärtet werden kann, daß sie innerhalb einer kurzen Zeit frei von Oberflächenklebrigkeit ist und trotzdem hinsichtlich der Verarbeitungszeit und des Härtungsverhaltens bei erhöhten Temperaturen gut ausgewogen ist. Die erfinderische Polyurethan-Harzzusammensetzung hat den Vorteil, daß sie im Verlaufe der Härtungsreaktion keine Schwierigkeiten aufgrund von Schaumbildung verursacht, so daß sich eine Beschichtung auf der Basis eines gehärteten Polyurethanharzes mit hoher Härte und anderen ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften und mit guter Oberflächen-Schlußbearbeitbarkeit (Finishing) ergibt, die als wasserdichtes Beschichtungsmaterial zur Verarbeitung vor Ort verwendbar ist.

Bekanntermaßen werden wasserdichte Beschichtungszusammensetzungen und Zusammensetzungen zur Oberflächen-Schlußbearbeitung von Böden auf der Basis von Polyurethanharz in sehr großen Mengen im Bauwesen verbraucht, um die Dächer von Gebäuden einer Oberflächen-Schlußbearbeitung zu unterziehen, Balkons und Korridore wasserdicht zu machen, Sportstadien mit elastischen Belägen zu versehen usw. Die bei Raumtemperatur härtbaren, auf Polyurethanharz basierenden Zusammensetzungen zur Verwendung in den oben erwähnten Anwendungen durch Verarbeitung vor Ort werden, wie es im Stand der Technik am üblichsten ist, mit einem Präpolymer formuliert, das an den Kettenenden des Moleküls mit Isocyanatogruppen terminiert ist, nämlich als Reaktionsprodukt einer Polyol-Verbindung, beispielsweise Polypropylenetherglykolen, und einer aromatischen Diisocyanat-Verbindung, beispielsweise einem Tolylen-diisocyanat, und einem Härtungsmittel für das Präpolymer, bei dem es sich typischerweise um 4,4'-Methylenbis(2-chloranilin) handelt, das nachstehend mit MOCA bezeichnet wird. Die Polyurethan-Zusammensetzungen werden gewöhnlich in zwei Packungen geliefert, von denen eine die Präpolymer-Komponente enthält und die andere das Härtungsmittel, wobei die Inhalte der zwei Packungen unmittelbar vor der Verwendung am Verarbeitungsort miteinander vermischt werden, so daß die Härtung der Zusammensetzung bei Raumtemperatur rasch abläuft.

Das oben erwähnte MOCA als Härtungsmittel für Polyurethan-Präpolymere ist bei Raumtemperatur eine feste Verbindung mit verhältnismäßig hoher Kristallinität und geringer Mischbarkeit mit organischen Lösungsmitteln, einschließlich Weichmachern, was manchmal bei der Handhabung Schwierigkeiten bereitet. Trotzdem ist MOCA praktisch die einzige Verbindung, die sich zur Verwendung als Härtungsmittel für bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzungen eignet, weil es mit den Isocyanato-Enden des Präpolymers nur mittelstark reagiert, so daß sich eine angemessene Verarbeitungszeit ergibt, womit der Zeitraum vom Vermischen des Präpolymers und des Härtungsmittels bis zu dem Moment gemeint ist, an dem die durchmischte Zusammensetzung, in der die Härtungsreaktion selbst bei Raumtemperatur mit ansteigender Viskosität fortschreitet, eine Viskosität von beispielsweise 60 000 Centipoise oder geringer beibehält, die sich für Beschichtungsarbeiten vor Ort ohne Schwierigkeiten eignet, und weil die gehärteten Polyurethan-Harzsichten ausgezeichnete Eigenschaften besitzen, welche die Anforderungen an wasserdichte Beschichtungszusammensetzungen auf Polyurethan-Basis erfüllen, die in JIS (japanischer Industriestandard) A 6021 spezifiziert sind.

MOCA wird zwar herkömmlicherweise in Form einer Lösung verwendet, z. B. in einem Polyalkylenetherpolyol als Bestandteil der härtbaren Zusammensetzung mit verhältnismäßig hohem Lösungsvolumen für MOCA gelöst, jedoch ist es aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität von MOCA mit dem Präpolymer und mit dem Polyol unerlässlich, daß die bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Zusammensetzung mit einem schwermetallhaltigen Katalysator wie beispielsweise einer Organoblei-Verbindung vermischt wird, um ein gleichmäßiges Fortschreiten dieser Umsetzungen bei Raumtemperatur sicherzustellen. Ein Problem, das manchmal bei einer derartigen Beschichtungszusammensetzung auftritt, ist, daß sogar unter Zugabe des oben erwähnten Katalysators das Fortschreiten der Härtungsreaktion in einer Jahreszeit mit niedrigen Temperaturen nicht rasch genug ist, so daß die Oberfläche der Beschichtung länger klebrig bleibt, obwohl im Körper der Beschichtung anscheinend eine Härtung stattfindet, so daß bis zum nächsten Verarbeitungsschritt, beispielsweise der Deck-Finish-Beschichtung, die nur an einer nichtklebrigen Oberfläche vorgenommen werden kann, eine starke Verzögerung verursacht wird. Diese mit der verlangsamten Härtung verbundenen Schwierigkeiten können natürlich durch Erhöhen der Menge an Katalysator überwunden werden, womit aber ein Nachteil unvermeidbar ist, nämlich die Abnahme der Hitzebeständigkeit der gehärteten Beschichtung. In einer Jahreszeit mit hoher Temperatur ist es andererseits mit dem Gemisch aus dem oben erwähnten Katalysator in der Zusammensetzung mit dem bei Raumtemperatur härtbaren Polyurethanharz schwierig, ein gut ausgewogenes Verhältnis zwischen der Verarbeitungszeit und der Härtbarkeit der Zusammensetzung zu erhalten, wobei noch das Problem hinzukommt, daß durch den Einfluß von Feuchtigkeit in der Atmosphäre, wenn in einer Umgebung mit hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit gearbeitet wird, möglicherweise eine Schaumbildung in der Beschichtung auftritt.

Außerdem ist MOCA eine giftige chemische Substanz, so daß seine Verwendung Vorschriften unterliegt, nach denen in der Umgebung des Arbeitsplatzes die MOCA-Exposition so weit wie möglich vermieden werden muß.

Vor einigen Jahren ist eine hochreaktive, bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung vorgeschlagen worden, die aus einem Härtungsmittel, dessen Hauptvernetzungsmittel in Form eines aromatischen Polyamins ein Diethyltoluoldiamin ist, und einem Präpolymer, das eine auf einem 4,4'-Diphenylmethandiiisocyanat basierende Isocyanat-Verbindung enthält, hergestellt wird, indem diese in einer Hochdruck-Prall-Mischmaschine unverzüglich vermischt werden, worauf sich die Extrusion der durchmischten Zusammensetzung in eine Form anschließt, in der die Zusammensetzung zu einem Formkörper gehärtet wird. Dieses Verfahren, das RIM-Formverfahren genannt wird, wird zur Fertigung von verschiedenen Arten von Automobilteilen und dgl. weitverbreitet angewendet. Als Weiterentwicklung des RIM-Verfahrens wird in steigendem Ausmaß die oben erwähnte hochreaktive, bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung für wasserdichte

Beschichtungen verwendet, wobei die durchmischte Zusammensetzung auf die Oberfläche der Trägers aufgesprüh wird, so daß sich durch die sofortige Härtungsreaktion eine wasserdichte Beschichtung auf Polyurethanbasis bildet.

Ein Problem bei der oben beschriebenen hochreaktiven Polyurethan-Zusammensetzung besteht darin, daß ihre Härtungsgeschwindigkeit so hoch ist, daß die Zusammensetzung innerhalb von nur etwa 10 s nach dem Vermischen des Härtungsmittels und des Präpolymers geliert, was bei der Sprühbeschichtung eine Streuung des Nebels ergibt und eine unvermeidbare Verschlechterung des Verlaufverhaltens, während die Zusammensetzung andererseits in der Praxis aufgrund der zu kurzen Verarbeitungszeit nicht manuell verwendet werden kann. 5

Wie bereits oben beschrieben, hat jede der herkömmlichen, bei Raumtemperatur härtbaren Polyurethan-Harzzusammensetzungen als wasserdichtes Beschichtungsmaterial verschiedene Nachteile und verursacht verschiedene Probleme. Daher ist die Entwicklung einer bei Raumtemperatur härtbaren Polyurethan-Harzzusammensetzung für wasserdichte Beschichtungen sehr erwünscht, die das ganze Jahr über stabil verarbeitet und innerhalb mehrerer Stunden gehärtet werden kann, so daß die Deck-Finish-Beschichtung als nächster Schritt möglich ist, was die Arbeitszeit verringert und Kosten einspart. 10

In Anbetracht der oben beschriebenen Probleme und Nachteile des Standes der Technik sind in den letzten Jahren hinsichtlich bei Raumtemperatur härtbarer Polyurethan-Harzzusammensetzungen, die auf einer Kombination aus einem Präpolymer, dessen Hauptbestandteil ein mit Isocyanatgruppen terminiertes Polymer als Reaktionsprodukt eines Tolylen-diisocyanats und einer Polyol-Verbindung ist, und einem Härtungsmittel, dessen Hauptbestandteil eine aromatische Polyamin-Verbindung ist, basieren, verschiedene Vorschläge und Versuche gemacht wurden. Für das oben erwähnte Härtungsmittel schlagen beispielsweise die japanischen Patent-Kokai 20 7-330854 und 7-330855 ein Gemisch aus einem Diethyltoluoldiamin und einer sekundären aromatischen Amin-Verbindung vor, die japanische Patent-Kokai 8-41156 schlägt ein Gemisch aus einem Diethyltoluoldiamin und Methylbis(methylthio)benzoldiamin vor, und die japanische Patent-Kokai 8-34829 schlägt ein Gemisch aus einem Diethyltoluol und MOCA vor. 25

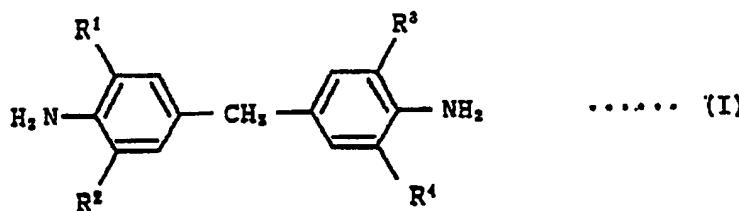
Jedes dieser als Härtungsmittel vorgeschlagenen Gemische auf Basis eines aromatischen Polyamins ist im wesentlichen ein Gemisch aus Diethyltoluoldiamin als einer ersten aromatischen Polyamin-Verbindung und einer weiteren aromatischen Polyamin-Verbindung. Ein Problem bei einem derartigen Härtungsmittel besteht darin, daß die Härte und die mechanische Festigkeit, beispielsweise die Zugfestigkeit und die Reißfestigkeit, der gehärteten Polyurethan-Harzzusammensetzung abnimmt, wenn der Mischanteil der zweiten aromatischen Polyamin-Verbindung erhöht wird. 30

Anbetracht der oben beschriebenen Probleme und Nachteile der herkömmlichen, bei Raumtemperatur härtbaren Zusammensetzungen auf Polyurethanharzbasis des Standes der Technik ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung einer neuen, bei Raumtemperatur härtbaren Zusammensetzung auf Polyurethanharzbasis, die sich zur Verwendung als wasserdichtes Beschichtungsmaterial eignet, die innerhalb kurzer Zeit bei niedrigen Temperaturen härtbar ist, so daß die Oberfläche rasch klebefrei wird, und die hinsichtlich der Verarbeitungszeit und der Härtbarkeit bei hohen Temperaturen gut ausgewogen ist, so daß sich ohne Schäumen eine Beschichtung mit guter Oberflächenqualität und einer großen Härte und ausgezeichneten mechanischen Festigkeit, z. B. Zugfestigkeit und Reißfestigkeit, ergibt. 35

Zur Lösung der oben beschriebenen Aufgabe haben die Erfinder umfangreiche Untersuchungen durchgeführt und als Ergebnis gefunden, daß die Aufgabe vollständig gelöst werden kann, wenn die bei Raumtemperatur härtbare Zusammensetzung auf Polyurethanharzbasis ein mit Isocyanatgruppen terminiertes Präpolymer und ein spezielles Härtungsmittel, bei dem es sich um ein Tetraalkyldiaminodiphenylmethan mit einer speziellen Molekülstruktur handelt, gegebenenfalls in Kombination mit einer Diethyltoluoldiamin-Verbindung als zweiter aromatischer Polyamin-Verbindung, aufweist. 40

Somit handelt es sich bei der bei Raumtemperatur härtbaren Zusammensetzung auf Polyurethanharzbasis nach der vorliegenden Erfindung um ein Gemisch, das:

- (A) ein mit Isocyanatgruppen terminiertes Präpolymer, welches das Reaktionsprodukt eines Tolylen-diisocyanats und einer Polyol-Verbindung ist, und
- (B) ein Härtungsmittel auf der Basis eines aromatischen Polyamins, bei dem es sich um ein 3,3',5,5'-Tetraalkyl-4,4-diaminodiphenylmethan der allgemeinen Formel:



handelt, in der jede der Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig von den anderen eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, als erste aromatische Polyamin-Verbindung, gegebenenfalls in Kombination mit einer zweiten aromatischen Polyamin-Verbindung, bei der es sich um ein Diethyltoluoldiamin in einer Menge handelt, die 90 Gew.-% des Gesamtgewichts aus der ersten und der zweiten aromatischen Polyamin-Verbindung nicht übersteigt, enthält, 55

wobei das Verhältnis der Komponenten (A) und (B) derart ist, daß das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen in Komponente (A) zu den Aminogruppen in Komponente (B) im Bereich von 0,8 bis 2,0 liegt. 60

Insbesondere bevorzugt ist, daß das mit Isocyanatgruppen terminierte Präpolymer als Komponente (A) ein Reaktionsprodukt eines Polypropylenetherpolyols oder Polyethylenpolypropylenetherpolyols mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 8000 und einer Tolylen-diisocyanat-Verbindung ist. Die Tolylen-diisocyanat-Verbindung ist vorzugsweise 2,4-Tolylen-diisocyanat.

5 Nachstehend wird die bei Raumtemperatur härtbare Zusammensetzung auf Polyurethanharzbasis nach der Erfahrung detaillierter veranschaulicht.

Die Komponente (A) der erfundenen Zusammensetzung ist ein mit Isocyanatgruppen terminiertes Urethan-Präpolymer, bei dem es sich um ein Reaktionsprodukt einer Tolylen-diisocyanat-Verbindung und einer Polyol-Verbindung handelt. Die Tolylen-diisocyanat-Verbindung als einer der Reaktanten zur Herstellung des 10 Präpolymers unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, und es kann ein beliebiges Isomer, entweder alleine oder in Form einer Kombination aus zwei isomeren Verbindungen, verwendet werden, obwohl 2,4-Tolylen-diisocyanat bevorzugt ist oder mindestens 80% oder noch bevorzugter mindestens 85% des Isomerengemisches das 2,4-Isomer ausmachen sollte, da andere Isomere als das 2,4-Isomer möglicherweise zu einer Erniedrigung der 15 Verarbeitungszeit der Polyurethan-Harzzusammensetzung führen können. Aufgrund dieser Situation ist jedoch nicht die Verwendung eines im Handel erhältlichen Tolylen-diisocyanat-Produkts, dessen Gehalt an dem 2,4-Isomer manchmal geringer als 65% ist, ausgeschlossen.

Die Polyol-Verbindung als der andere der Reaktanten zur Herstellung des Präpolymers, das die Komponente (A) bildet, unterliegt ebenfalls keinen besonderen Beschränkungen und kann unter Polyetherpolyol-Verbindungen, Polyesterpolyol-Verbindungen und Polycaprolactonpolyol-Verbindungen, die herkömmlicherweise zur 20 Herstellung eines Urethan-Präpolymers verwendet werden, ausgewählt werden. Es ist jedoch bevorzugt, daß die Polyol-Verbindung ein Polyalkylenetherpolyol ist, bei dem es sich um eine Flüssigkeit mit einer niedrigen Viskosität bei Raumtemperatur handelt und das ein Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 8000 hat.

Insbesondere ist der Polyol-Reaktant vorzugsweise unter Polypropylenetherpolyolen und Polyethylenpolypropylenetherpolyolen sowie Kombinationen daraus ausgewählt.

25 Ferner enthält das mit Isocyanatgruppen terminierte Präpolymer als Komponente (A) vorzugsweise die Isocyanatgruppen in einer Menge im Bereich von 1,5 bis 7,0 Gew.-%. Wenn der Gehalt an den Isocyanatgruppen in dem Präpolymer zu gering ist, erhält der Beschichtungsfilm aus der gehärteten Polyurethan-Zusammensetzung keine hohe mechanische Festigkeit, während im Falle eines zu hohen Gehaltes an den Isocyanatgruppen die Verarbeitungszeit der härtbaren Zusammensetzung unangemessen verkürzt würde, wodurch die 30 Anwendung unbequem wird und außerdem das Problem auftritt, daß die gehärtete Beschichtung eine zu hohe Härte hat und nur eine geringe Dehnung möglich ist.

Natürlich muß die Komponente (A) kein einzelnes Urethan-Präpolymer sein, sondern es kann sich gegebenenfalls dabei um eine Kombination aus zwei oder mehreren Arten von Präpolymeren, die in unterschiedlichen Formulierungen hergestellt wurden, handeln.

35 Der andere wesentliche Bestandteil, nämlich Komponente (B), der erfundenen, bei Raumtemperatur härtbaren Polyurethan-Zusammensetzung ist ein Härtungsmittel, bei dem es sich um ein 3,3',5,5'-Tetraalkyl-4,4'-diaminodiphenylmethan handelt, das durch die oben angegebene allgemeine Formel (I) dargestellt wird, nämlich als erste aromatische Polyamin-Verbindung, die gegebenenfalls mit einer zweiten aromatischen Polyamin-Verbindung kombiniert ist, bei der es sich um ein Diethyltoluoldiamin handelt, mit der Maßgabe, daß mindestens 40 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ersten und der zweiten Polyamin-Verbindung, die erste aromatische Polyamin-Verbindung ausmacht. Wenn der Anteil an der ersten aromatischen Polyamin-Verbindung in der Kombination aus der ersten und der zweiten Polyamin-Verbindung zu gering ist, ist die Reaktivität des Härtungsmittels mit dem Präpolymer, das Komponente (A) bildet, nicht so mittelstark, daß sich eine gewünschte Dauer für die Verarbeitungszeit der härtbaren Zusammensetzung ergibt, wobei damit noch ein 45 weiteres Problem verbunden ist, nämlich daß die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Beschichtung, die mit der Zusammensetzung erhalten wurde, denen der gehärteten Beschichtung ähneln, die nur durch die Verwendung eines Diethyltoluoldiamins als Härtungsmittel erhalten wird.

50 Besondere Beispiele für das durch die oben angegebene allgemeine Formel (I), in der jede der Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unter Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und Isobutylgruppen ausgewählt ist, dargestellte 3,3',5,5'-Tetraalkyl-4,4'-diaminodiphenylmethan sind:  
 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan,  
 3,3',5,5'-Tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan,  
 3,3'-Dimethyl-5,5'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan,  
 55 3,3',5,5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan,  
 3,3'-Dimethyl-5,5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan,  
 3,3'-Dimethyl-5,5'-diisobutyl-4,4'-diaminodiphenylmethan,  
 3,3'-Diethyl-5,5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan,  
 3,3'-Diethyl-5,5'-diisobutyl-4,4'-diaminodiphenylmethan und dgl, obwohl diese keiner besonderen Beschränkung unterliegen. Diese Diamin-Verbindungen können entweder einzeln oder in Form einer Kombination aus zwei 60 oder mehreren Arten, so wie es erforderlich ist, verwendet werden.

65 Die Diethyltoluoldiamin-Verbindung, die gegebenenfalls als zweite aromatische Polyamin-Verbindung in Kombination mit der oben definierten ersten aromatischen Polyamin-Verbindung als Komponente (B) verwendet wird, kann eine beliebige oder eine beliebige Kombination aus den isomeren Verbindungen sein, beispielsweise 3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin, 3,5-Diethyltoluol-2,6-diamin und dgl. Jede dieser Diamin-Verbindungen ist bei Raumtemperatur flüssig. Ein Isomerengemisch aus den Diamin-Verbindungen ist im Handel erhältlich und kann als solches verwendet werden, beispielsweise das von der Ethyl Corporation unter dem Handelsnamen Ethacure 100 vertriebene Produkt.

Die oben erwähnte erste und zweite Diamin-Verbindung sind miteinander gut verträglich, da es sich dabei

jeweils um eine aromatische Diamin-Verbindung mit ähnlichen Alkylgruppen als Substituenten am aromatischen Kern handelt. Sie sind ferner mit Weichmachern und Polyol-Verbindungen gut mischbar.

Die bei Raumtemperatur härbare Polyurethan-Harzzusammensetzung nach der Erfindung ist wegen der mittleren Härtungsgeschwindigkeit der Zusammensetzung, die mit dem oben definierten speziellen Härtungsmittel als Komponente (B) formuliert wurde, vorteilhaft, da die Härtungsgeschwindigkeit der Zusammensetzung höher ist als die Härtungsgeschwindigkeit der mit MOCA alleine formulierten Zusammensetzung, aber geringer als die der mit dem Diethyltoluoldiamin alleine formulierten Zusammensetzung, so daß die erforderliche Zusammensetzung in geringerem Ausmaß gegen den Einfluß von Feuchtigkeit empfindlich ist, die unvermeidbar per se in der Zusammensetzung enthalten ist oder aus der Umgebung am Verarbeitungsort stammt, wodurch sich eine gehärtete Beschichtung mit ausgezeichneter Oberflächenbeschaffenheit ergibt, die von Fehlern wie Blasen durch Schaumbildung sowie von restlicher Oberflächenklebrigkeit frei ist. 5 10

Die härbare Polyurethan-Zusammensetzung der Erfindung kann gegebenenfalls mit einem Weichmacher, bei dem es sich um einen beliebigen herkömmlichen Weichmacher handeln kann, beispielsweise Diocetylphthalat, Diocetylcaprolat, Tricresylphosphat, chlorierte Paraffine und dgl. compoundiert werden. Der Weichmacher wird, sofern er verwendet wird, gewöhnlich vorher mit dem Härtungsmittel als Komponente (B) compoundiert, bevor mit der Komponente (A) vermischt wird, jedoch kann das Präpolymer als Komponente (A) ebenfalls einen Teil des Weichmachers enthalten. Die Weichmachermenge, sofern dieser verwendet wird, sollte 130 Gew.-Teile pro 15 20 25 100 Gew.-Teile des Präpolymers als Komponente (A) nicht überschreiten. Wenn die Weichmachermenge zu hoch ist, würde die Beschichtung aus der gehärteten Polyurethan-Zusammensetzung aufgrund des möglichen Ausblutens des Weichmachers an die Oberfläche der gehärteten Schicht oder wegen einer Abnahme ihrer mechanischen Festigkeit fehlerhaft. Je nach Bedarf kann die erforderliche Polyurethan-Harzzusammensetzung ferner gegebenenfalls mit einer katalytischen Verbindung, z. B. Organoblei-Verbindungen, in einer 3 Gew.-%, bezogen auf das Präpolymer, nicht übersteigenden Menge vermischt werden, so daß die Härtungsreaktion der erfundungsgemäßen Zusammensetzung mittelstark beschleunigt wird.

Ein alternativer Weg zur Erzielung eines Weichmachereffektes auf die erforderliche Polyurethan-Harzzusammensetzung nach dem Härteln ist das Vermischen der Härtungsmittel als Komponente (B) mit einer Polyol-Verbindung als Äquivalent von Weichmachern. Bei der für diesen Zweck verwendeten Polyol-Verbindung handelt es sich beispielsweise um Polypropylenetherpolyole und Polyethylenpolypropylenetherpolyole mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 8000. Die Menge an der Polyol-Verbindung, sofern sie mit dem Härtungsmittel vermischt wird, sollte 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile des Präpolymers als Komponente (A) nicht übersteigen. Wenn die Menge zu hoch ist, würde die Beschichtung aus der erforderlichen Zusammensetzung nach dem Härteln aufgrund des möglichen Ausblutens der Polyol-Verbindung an die Oberfläche oder aufgrund einer möglichen Abnahme der mechanischen Festigkeit fehlerhaft. 25 30 35

Das Härtungsmittel als Komponente (B) kann ferner je nach Bedarf mit verschiedenen Arten bekannter Zusätze, die herkömmlicherweise in härbaren Polyurethan-Harzzusammensetzungen verwendet werden, vermischt werden, beispielsweise anorganischen Füllstoffen wie Calciumcarbonat, Talk, Kaolintonerde, Zeolith und Diatomeenerde, Pigmenten wie Chromoxid, Titandioxid, rotes Eisenoxid, gelbes Eisenoxid und Kohleschwarz, Stabilisatoren wie gehinderte Amin-Verbindungen, gehinderte Phenol-Verbindungen und Benzothiazol-Verbindungen, Entschäumungsmitteln, Inhibitoren der Farbstoffspaltung, Dispersionshilfsmitteln, Sedimentationsinhibitoren und Verdickungsmitteln. 40

Die kommerzielle Lieferungsform der erforderlichen, bei Raumtemperatur härbaren Polyurethan-Harzzusammensetzung besteht aus zwei Packungen, von denen eine für das mit Isocyanatgruppen terminierte Präpolymer als Komponente (A) ist und die andere für das Härtungsmittel als Komponente (B) in Verbindung mit den oben beschriebenen anderen fakultativen Bestandteilen. Die Inhalte der zwei Packungen werden miteinander vermischt, so daß sich am Verarbeitungsort unmittelbar vor der Aufbringung als Beschichtung auf die Trägeroberfläche eine gleichförmige Zusammensetzung ergibt, wodurch die Härtungsreaktion der Zusammensetzung eingeleitet wird und unter Erhalt einer gehärteten Beschichtung aus der Zusammensetzung zur Wasserabdichtung fortschreitet. Das Mischverhältnis der zwei Komponenten ist vorzugsweise derart, daß das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen in dem Präpolymer und der Aminogruppen in dem Härtungsmittel im Bereich von 0,8 bis 2,0 liegt. Wenn die Menge an dem Präpolymer zu gering ist, wird eine wesentliche Menge der Polyamin-Verbindung nicht umgesetzt, wodurch es zu einem Ausbluten an die Oberfläche kommt, was möglicherweise zu einer Verfärbung der Beschichtung führt. Wenn die Menge an dem Präpolymer zu hoch ist, nimmt andererseits die Härtungsgeschwindigkeit der Zusammensetzung, und die mechanische Festigkeit der gehärteten Beschichtung ab. 45 50 55

Die oben beschriebene, bei Raumtemperatur härbare Polyurethan-Harzzusammensetzung der Erfindung kann sehr zufriedenstellend als wasserdichtes Beschichtungsmaterial und als Finish-Beschichtungsmaterial für Bodenbeläge verwendet werden, weil die Zusammensetzung und auch die gehärtete Beschichtung aus der Zusammensetzung vielfältige ausgezeichnete Eigenschaften besitzt. Da die erforderliche härbare Zusammensetzung ein mittelstarkes Härtungsverhalten zeigt, können mit der erforderlichen Zusammensetzung die Mischvorgänge und die Beschichtungsarbeiten von Hand vorgenommen werden, wobei aber das Vermischen und das Beschichten auch unter Verwendung einer geeigneten automatischen Mischmaschine, beispielsweise statischen Mischern und dynamischen Mischern, mechanisiert werden kann. 60

Nachstehend wird die bei Raumtemperatur härbare Polyurethan-Harzzusammensetzung der Erfindung durch Beispiele detaillierter beschrieben, ohne jedoch den Rahmen der Erfindung in irgendeiner Weise zu beschränken. Den Beispielen geht eine Charakterisierung der Präpolymer-Bestandteile und der Härtungsmittel sowie der anderen fakultativen Bestandteile, die in den Beispielen verwendet werden, voraus. In der folgenden Beschreibung bezieht sich die Angabe Teile immer auf "Gew.-Teile". 65

## Präpolymer-Bestandteile

PPG-2000: Polypropylenetherdiol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 2000 und einer Hydroxylzahl von 56,0 mg KOH/g, ein Produkt von Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.

5 T-4000: Polypropylenethertriol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 4000 und einer Hydroxylzahl von 42,1 mg KOH/g, ein Produkt von Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.

TDI-80: Ein Gemisch im Gewichtsverhältnis 8 : 2 aus 2,4- und 2,6-Tolylen-diisocyanaten mit einem Isocyanato-Gehalt von 48,3 Gew.-%, ein Produkt von Nippon Urethane Kogyo Co., Ltd.

10 TDI-100: 2,4-Tolylen-diisocyanat mit einem Isocyanato-Gehalt von 48,3 Gew.-%, ein Produkt von Nippon Urethane Kogyo Co., Ltd.

## Härtungsmittel

15 DETDA: Diethyltoluoldiamin mit einer Aminzahl von 629 mg/KOH/g, Ethacure 100, ein Produkt der Ethyl Corporation.

TEDDM: 3,3',5,5'-Tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan mit einer Aminzahl von 306,0 mg KOH/g, Kayabond C-300, ein Produkt von Nippon Kayaku Co., Ltd.

TPDDM: 3,3',5,5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan mit einer Aminzahl von 304,9 mg KOH/g, Kayabond C-400, ein Produkt von Nippon Kayaku Co., Ltd.

20 MEDDM: 3,3'-Dimethyl-5,5'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan mit einer Aminzahl von 395,5 mg KOH/g, Cu-rehard MED, ein Produkt von Ihara Chemical Industry Co., Ltd.

MOCA: 3,3'-Dichlor-4,4'-diaminodiphenylmethan mit einer Aminzahl von 420,2 mg KOH/g, Cuamine MT, ein Produkt von Ihara Chemical Industry Co., Ltd.

## 25 Andere

D-5000: Polypropylenetherdiol mit einem Molekulargewicht von 5 000 und einer Hydroxylzahl von 22,4 mg/KOH/g, ein Produkt von Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.

DOP: Dioctylphthalat, ein Produkt von Dai-nippon Ink Chemical Co., Ltd.

30 NS-100: Calciumcarbonat-Füllstoff, ein Produkt von Nitto Funka Shoji Co., Ltd.

P-420: Entschäumer, ein Produkt von Kusumoto Kasei Co., Ltd.

## Beispiel 1

35 Ein Urethan-Präpolymer wurde nach einem Verfahren hergestellt, bei dem 86,2 Teile PPG-200 und 13,8 Teile TDI-100 in einen Kolben mit einem abnehmbaren 4-Hals-Verschluß gegeben und das Gemisch umgewälzt und allmählich unter einem Strom Stickstoffgas auf eine Temperatur von 80°C erhitzt wurde, worauf bei der gleichen Temperatur 7 h weiter umgewälzt wurde, um die Umsetzung der Reaktanten zu bewirken, wonach auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

40 Die nach einem in JIS K 1588 spezifizierten Verfahren durchgeführte Analyse des so hergestellten Präpolymers ergab 3,03 Gew.-% Isocyanatgruppen und ein Äquivalentverhältnis Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,84.

Separat davon wurde ein Härtungsmittel für das Präpolymer auf die folgende Weise hergestellt. 3,5 Teile TEDDM und 72,5 Teile DOP wurden in einem Becher aus Polypropylen erhitzt, so daß sich ein gleichförmiges Gemisch bildete, welches mit 3,5 Teilen DETDA und 1,0 Teilen P-420 vermischt und dann manuell mit einem Spatel mit 119,5 Teilen NS-100 vermischt wurde, worauf in einer Dreiwalzenmühle geknetet wurde.

45 Eine bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung wurde hergestellt, indem das oben hergestellte Präpolymer und das Härtungsmittel im Gewichtsverhältnis 1 : 2 2 min in einem Polypropylen-Becher mit einer Dispergiermischmaschine gleichförmig vermischt wurden, so daß sich ein Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) von 1,17 ergab, worauf die Zusammensetzung Beurteilungstests unterzogen wurde, beispielsweise hinsichtlich der:

(1) Verarbeitungszeit in Minuten, bei der es sich um die Zeitdauer vom Vermischen des Präpolymers und des Härtungsmittels bis zu dem Moment, an dem die Viskosität der Zusammensetzung auf 60 000 Centipoise anstieg, handelte,

50 (2) Zeit bis zur Klebfreiheit in Stunden, bei der es sich um die Zeit handelte, welche die der Luft ausgesetzte Oberfläche der Zusammensetzung benötigte, um beim Berühren mit dem Finger klebfrei zu sein, und

(3) mechanischen Eigenschaften einer Schicht aus der Zusammensetzung mit einer Dicke von 1,5 bis 2,0 mm, die auf einem mit Teflon beschichteten Aluminiumblech durch 7-tägiges Stehen bei 20°C gehärtet wurde, wobei die Messungen nach den in JIS K 6021 spezifizierten Verfahren vorgenommen wurden.

55 60 Die in den Beurteilungstests erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Beispiel 2

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 3,7 Teilen DETDA, 3,7 Teilen TPDDM, 72,1 Teilen DOP, 119,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 2, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,17 betrug.

Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in

Tabelle 1 angegeben.

## Beispiel 3

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 3,3 Teilen DETDA, 3,3 Teilen MEDDM, 72,9 Teilen DOP, 119,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 2, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

5

10

## Vergleichsbeispiel 1

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 5,4 Teilen DETDA, 74,1 Teilen DOP, 119,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 2, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

15

20

## Vergleichsbeispiel 2

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 8,1 Teilen MOCA, 71,4 Teilen DOP, 119,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 2, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

25

35

## Vergleichsbeispiel 3

30

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 3,3 Teilen DETDA, 3,3 Teilen MOCA, 119,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 2, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

35

## Beispiel 4

40

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 5,1 Teilen DETDA, 0,6 Teilen MEDDM, 27,8 Teilen DOP, 65,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 1, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

45

## Beispiel 5

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 4,5 Teilen DETDA, 1,5 Teilen MEDDM, 27,8 Teilen DOP, 65,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 1, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

50

55

## Beispiel 6

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 3,3 Teilen DETDA, 3,3 Teilen MEDDM, 27,4 Teilen DOP, 65,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 1, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

60

65

## Beispiel 7

Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das

Härtungsmittel aus 1,9 Teilen DETDA, 5,6 Teilen MEDDM, 27,5 Teilen DOP, 64,0 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 1, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

5 Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 8

10 Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 8,6 Teilen MEDDM, 26,4 Teilen DOP, 64,0 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 1, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

15 Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

15 Vergleichsbeispiel 4

20 Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 5,4 Teilen DETDA, 28,6 Teilen DOP, 65,0 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 1, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,18 betrug.

25 Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

25 Beispiel 9

30 Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß das Präpolymer, das 3,3 Gew.-% Isocyanatgruppen mit einem Äquivalentverhältnis Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 2,0 enthielt, aus 34,6 Teilen T-4000, 51,8 Teilen PPG-2000 und 13,6 Teilen TDI-80 hergestellt wurde und das Härtungsmittel aus 3,7 Teilen DETDA, 3,7 Teilen TEDDM, 72,1 Teilen DOP, 119,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 2, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,20 betrug.

35 Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

35 Beispiel 10

40 Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 9, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 3,6 Teilen DETDA, 3,6 Teilen MEDDM, 72,3 Teilen DOP, 119,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 2, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,19 betrug.

45 Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

45 Beispiel 11

50 Das experimentelle Verfahren war im wesentlichen das gleiche wie in Beispiel 9, mit dem Unterschied, daß das Härtungsmittel aus 2,7 Teilen DETDA, 2,7 Teilen MEDDM, 32,3 Teilen DOP, 40,0 Teilen DD-5000, 119,5 Teilen NS-100 und 1,0 Teilen P-420 hergestellt wurde. Das Mischverhältnis Präpolymer zu Härtungsmittel war auf das Gewicht bezogen 1 : 2, so daß das Äquivalentverhältnis (Isocyanatgruppen) : (Aminogruppen) 1,20 betrug.

55 Die Ergebnisse der Beurteilungstests, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 angegeben.

55

60

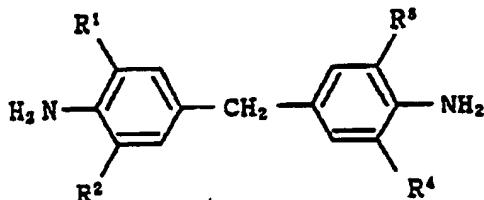
65

Tabelle 1

	Verarbei- tungszeit min	Zeit bis zur Kleb- freiheit h	Härte, Shore A	Zugfestig- keit kg/cm <sup>2</sup>	Dehnung %	Reißfestig- keit kg/cm	
Bsp. 1	70	5	62	42	733	22	5
Bsp. 2	70	5	63	45	728	21	10
Bsp. 3	65	4	62	44	805	23	15
Bsp. 4	26	3	69	76	735	33	20
Bsp. 5	28	3	71	81	750	32	25
Bsp. 6	28	3	73	84	708	35	30
Bsp. 7	30	3	72	83	658	38	35
Bsp. 8	30	3	79	95	665	46	40
Bsp. 9	39	3	63	45	683	24	45
Bsp. 10	34	3	64	48	752	27	50
Bsp. 11	38	5	60	42	850	22	55
Vgl.-bsp. 1	50	5	55	39	850	19	60
Vgl.-bsp. 2	200	24	45	32	860	15	65
Vgl.-bsp. 3	85	8	50	36	810	16	70
Vgl.-bsp. 4	23	3	64	63	693	29	75

## Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung, bei der es sich um ein Gemisch handelt, das:  
 (A) ein mit Isocyanatgruppen terminiertes Präpolymer, welches ein Reaktionsprodukt eines Tolylen-diisocyanats und einer Polyol-Verbindung ist, und  
 (B) ein Härtungsmittel auf der Basis eines aromatischen Polyamins, bei dem es sich um ein 3,3',5,5'-Tetra-45  
 kyl-4,4'-diaminodiphenylmethan der allgemeinen Formel:



handelt, in der jede der Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig von den anderen eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, als erste aromatische Polyamin-Verbindung, gegebenenfalls in Kombination mit einer zweiten aromatischen Polyamin-Verbindung, bei der es sich um ein Diethyitoluoldiamin in einer Menge handelt, die 90 Gew.-% des Gesamtgewichts aus der ersten und der zweiten aromatischen Polyamin-Verbindung nicht übersteigt, enthält, 50 wobei das Verhältnis der Komponenten (A) und (B) derart ist, daß das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen in Komponente (A) zu den Amingruppen in Komponente (B) im Bereich von 0,8 bis 2,0 liegt.

2. Bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das mit Isocyanatgruppen terminierte Präpolymer als Komponente (A) ein Reaktionsprodukt der Umsetzung eines Polypropylenetherpolyols oder Polyethylenpolypropylenetherpolyols mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 8000 mit einer Tolylen-diisocyanat-Verbindung ist. 55

3. Bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Tolylen-diisocyanat-Verbindung 2,4-Tolylen-diisocyanat ist.

4. Bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das mit Isocyanatgruppen terminierte Präpolymer als Komponente (A) 1,5 Gew.-% bis 7,0 Gew.-% der Isocyanatgruppen enthält.

5. Bei Raumtemperatur härtbare Polyurethan-Harzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen unter Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und Isobutylgruppen ausgewählt sind.

6. Verwendung einer bei Raumtemperatur härtbaren Polyurethan-Harzzusammensetzung, bei der es sich um ein Gemisch handelt, das:

10 (A) ein mit Isocyanatgruppen terminiertes Präpolymer, welches ein Reaktionsprodukt eines Tolylen-diisocyanats und einer Polyol-Verbindung ist, und

(B) ein Härtungsmittel auf der Basis eines aromatischen Polyamins, bei dem es sich um ein 3,3',5,5'-Tetraalkyl-4,4'-diaminodiphenylmethan der allgemeinen Formel:

